

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-190004

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/07	1 0 3		G 0 3 G 5/07	1 0 3
5/06	3 1 1		5/06	3 1 1
5/147	5 0 2		5/147	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平8-293887

(22) 出願日 平成8年(1996)11月6日

(31) 優先権主張番号 特願平7-287693

(32) 優先日 平7(1995)11月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 ▲吉▼永 和夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 西田 俊一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 橋本 雄一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、光散乱やブリードがなく、均一で、低表面エネルギーと機械的、電気的耐久性を両立した電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することにある。

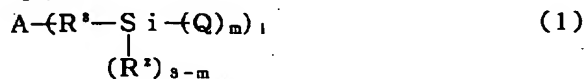
【解決手段】 本発明は、支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が硬化性有機ケイ素系高分子及び特定の構造を有する有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を硬化することによって得られる樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置である。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が硬化性有機ケイ素系高分子及び下記式(1)

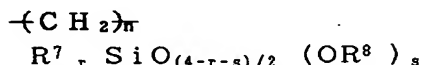
【外1】



(Aは正孔輸送性基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、R²は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、R³は置換もしくは無置換のアルキレン基またはアリーレン基を示し、mは1~3の整数を示し、1は正の整数を示す。)で示される有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を硬化することによって得られる樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 R²が炭素数1~15の一価炭化水素基またはハロゲン置換一価炭化水素基であり、R³が

【外2】



(R⁷は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基またはアリーレン基を示し、R⁸は水素原子またはアルキル基を示し、r及びsはモル比を示す。)で示される請求項1乃至5のいずれかに記載の電子写真感光体。

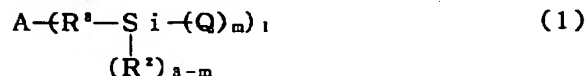
【請求項7】 rが平均0.5~1.5であり、sが平均0.01~1.5である請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項8】 有機ケイ素変成正孔輸送性化合物が4.5~6.2eVのイオン化ポテンシャルを有する請求項1乃至7のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項9】 有機ケイ素変成正孔輸送性化合物が1×10⁻⁷cm²/Vsec以上のドリフト移動度を有する請求項1乃至8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項10】 電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくともひとつの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、該電子写真感光体が支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、該電子写真感光体の表面層が硬化性有機ケイ素系高分子及び下記式(1)

【外4】



(Aは正孔輸送性基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、R²は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、R³は置換もしくは無置換のアルキレン基またはアリーレン基を示し、mは1~3の整数を示し、1は正の整数を示す。)で示される有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を硬化することによって得られる樹脂を含有

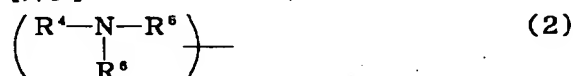
(nは1~18の整数)で示され、1が1~5の整数である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 Qが-OR¹ (R¹はアルキル基またはアルコキシアルキル基を示す。)で示される請求項1または2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 R¹の炭素数が1~6である請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項5】 Aが下記式(2)

【外3】



(R⁴、R⁵及びR⁶は有機基であり、そのうちの少なくとも1つは芳香族炭化水素環基または複素環基を示し、R⁴、R⁵及びR⁶は同一であっても異なってもよい。)で示される請求項1乃至4のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項6】 硬化性有機ケイ素高分子が下記式(3)

(3)

することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項11】 R²が炭素数1~15の一価炭化水素基またはハロゲン置換一価炭化水素基であり、R³が

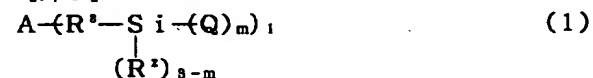
【外5】



(nは1~18の整数)で示され、1が1~5の整数である請求項10記載のプロセスカートリッジ。

【請求項12】 電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有する画像形成装置において、該電子写真感光体が支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、該電子写真感光体の表面層が硬化性有機ケイ素系高分子及び下記式(1)

【外6】



(Aは正孔輸送性基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、R²は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、R³は置換もしくは無置換のアルキレン基またはアリーレン基を示し、mは1~3の整数を示し、1は正の整数を示す。)で示される有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を硬化することによって得られる樹脂を含有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項13】 R²が炭素数1~15の一価炭化水素基またはハロゲン置換一価炭化水素基であり、R³が

【外7】



(nは1~18の整数)で示され、1が1~5の整数である請求項12記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の表面層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体の表面には、帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段等により電気的あるいは機械的な外力が直接に加えられるために、それらに対する耐久性が要求される。

【0003】具体的には、摺擦による感光体表面の摩耗や傷の発生、及び高湿下におけるコロナ帯電時に発生し易いオゾンによる感光体表面の劣化等に対する耐久性が要求される。また、現像とクリーニングの繰り返し等に起因した、感光体表面へのトナーの付着という問題もあり、これに対しては感光体表面のクリーニング性の向上が求められている。

【0004】上記のような感光体表面に要求される様々な特性を満たすために樹脂を主成分とする種々の表面保護層を設ける試みがなされている。例えば、特開昭57-30843号公報には、導電性粒子として金属酸化物粒子を添加することによって耐摩耗性と抵抗を制御した保護層が提案されている。

【0005】また、表面層中に種々の物質を添加することで感光体表面の物性を改善することも検討されている。例えば、シリコンの低表面エネルギーに注目した添加物としては、シリコンオイル（特開昭61-132954号公報）、ポリジメチルシロキサン、シリコン樹脂粉体（特開平4-324454号公報）、架橋シリコン樹脂、ポリ（カーボネート-シリコン）ブロック共重合体、シリコン変成ポリウレタン、シリコン変成ポリエステルが報告されている。

【0006】低表面エネルギーの代表的なポリマーとしてはフッ素系高分子があり、該フッ素系高分子としてはポリテトラフルオロエチレン粉体、フッ化カーボン粉末等が挙げられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属酸化物等を含む表面保護層は高い硬度を有するものが得られるが、表面エネルギーは大きくなり易いためにクリーニング性等に問題がある。シリコン系樹脂は表面エネルギーが小さい点で優れているが、他の樹脂に対して十分な相溶性を示さないため、添加系では凝集し易く光散乱を生じたり、ブリードして表面に偏析するために安定した特性を示さない等の問題があった。また、低表面エネルギーのポリマーであるフッ素系高分子は一般に溶媒に不溶であり、分散性も不良であることから、平滑な感光体表面を得ることが困難であり、屈折率も小さいことから光散乱が生じ易く、それにより透明性の劣化を生じる問題点があった。また、フッ素系高分子は一般的に柔

らかいために傷がつき易い問題点があった。

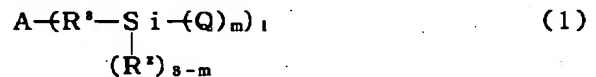
【0008】本発明の目的は、上記の問題点を解決することのできる、すなわち光散乱やブリードがなく、均一で、低表面エネルギーと機械的、電気的耐久性を両立した電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が硬化性有機ケイ素系高分子及び下記式（1）

【0010】

【外8】



（Aは正孔輸送性基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、R²は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、R³は置換もしくは無置換のアルキレン基またはアリーレン基を示し、mは1～3の整数を示し、1は正の整数を示す。）で示される有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を硬化することによって得られる樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0011】また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置である。

【0012】

【発明の実施の形態】上記式（1）において、Qは加水分解性基または水酸基を示し、加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基、メトキシエチル基等が挙げられ、より好ましくは-OR¹で示される。R¹は加水分解性基であるアルコキシ基あるいはアルコキシアルコキシ基を形成する基であり、炭素数が1～6であることが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、メトキシエチル基等が挙げられる。Qとしては、式-OR¹であるアルコキシ基が好ましい。一般にケイ素原子に結合している加水分解性基の数mが1のときは有機ケイ素化合物自体での縮合は起こりにくく高分子化反応は抑制されるが、mが2または3のときは縮合反応が生じ易く高度に架橋反応を行うことが可能であることから、得られる硬化物の硬度等の改善が期待できるが、高分子量化して溶解性及びケイ素系熱硬化樹脂との反応性が変化してしまう場合がある。

【0013】R²はケイ素原子に直接結合した一価炭化水素基であり、炭素数が1～15であることが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。この他に、ビニル基、

アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基が挙げられる。また、 R^2 が有してもよい置換基としてはフッ素等のハロゲン原子が挙げられ、ハロゲン置換一価炭化水素基としては、例えばトリフルオロプロピル基、ヘptaフルオロベンチル基、ノナフルオロヘキシル基等で代表されるフルオロ炭化水素基等が挙げられる。

【0014】 R_3 はアルキレン基またはアリーレン基を示し、炭素数が1~18であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、シクロヘキシリデン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、更にはこれらが結合した基等が挙げられる。また、 R^3 が有してもよい置換基としてはメチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。これらの中では R^3 が式

【0015】

【外9】



(n は正の整数)で示されることが好ましい。

【0016】 n は1~18であることが更に好ましいが、必ずしも直鎖状である必要はない。 n が19以上では電荷輸送性基Aが運動し易いため硬度が低下し、ケイ素原子に直接電荷輸送性基が結合していると立体障害等で安定性、物性に悪影響を与え易い。 n は好ましくは2~8である。

【0017】また1は正の整数を示すが1~5であることが好ましい。1が6以上では硬化反応において未反応基が残り易いため電気特性等が低下し易い。

【0018】また、本発明における電荷輸送性とは電荷を輸送する能力のことであり、イオン化ポテンシャルで6.2 eV以下であることが好ましい。つまり、前記式(1)で示される有機ケイ素変成電荷輸送性化合物及びAの水素付加物は、イオン化ポテンシャルが6.2 eV以下であることが好ましく、特に4.5~6.2 eVであることが好ましい。イオン化ポテンシャルが6.2 eVを越えると正孔注入が起こりにくく帯電し易くなる。また、4.5 eV未満では化合物が容易に酸化されるために劣化し易くなる。イオン化ポテンシャルは大気下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)

によって測定される。

【0019】また、上記有機ケイ素変成正孔輸送性化合物は正孔輸送能として $1 \times 10^7 \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ 以上のドリフト移動度を有しているものが好ましい。 $1 \times 10^7 \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ 未満では電子写真感光体として露光後、現像までに正孔が十分に移動できないために見かけ上感度が低減し、残留電位も高くなってしまいう問題が発生する場合がある。

【0020】前記式(1)の正孔輸送性基Aとしては、正孔輸送性を示すものであればいずれのものでもよく、その水素付加化合物(正孔輸送物質)として示せば、例えば、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、1,1-ビス-(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 α -フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体等が挙げられる。

【0021】正孔輸送性基Aとしては、構造が下記式(2)で示されるものが好ましい。

【0022】

【外10】



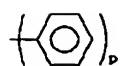
(R^4 、 R^5 及び R^6 は有機基であり、そのうちの少なくとも1つは芳香族炭化水素環基または複素環基を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一であっても異なってもよい。)

このように、正孔輸送性基Aは R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの少なくとも1つの基の水素原子が除かれて形成された基である。

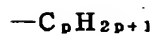
【0023】 R^4 、 R^5 及び R^6 の構造の好ましい具体例を以下に示す。

【0024】

【外11】



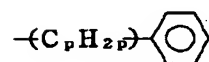
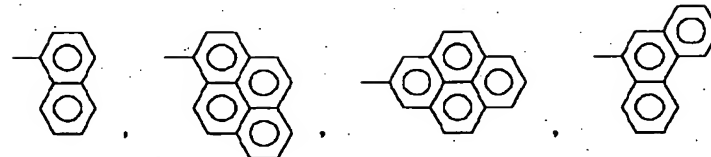
$$p = 1 \sim 3$$



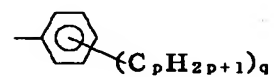
$$p = 1 \sim 18$$



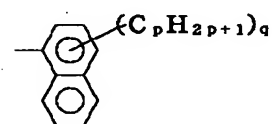
$$p = 1 \sim 4, \quad q = 1 \sim 3$$



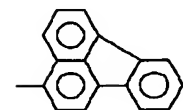
$$p = 1 \sim 4$$



$$p = 1 \sim 4, \quad q = 1 \sim 3$$

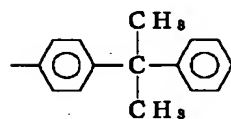
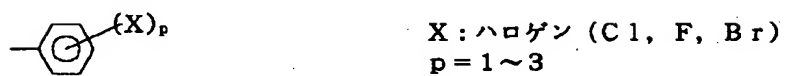
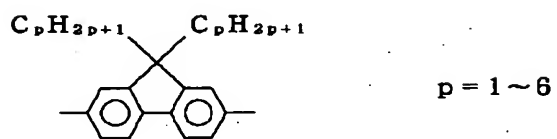
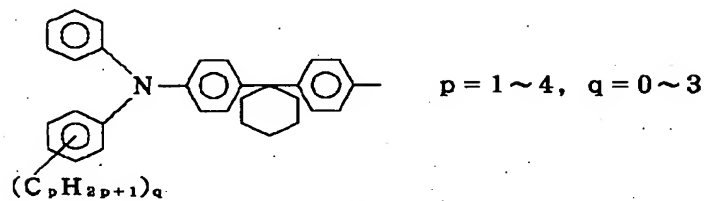
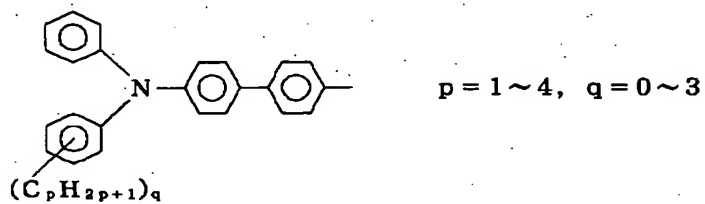
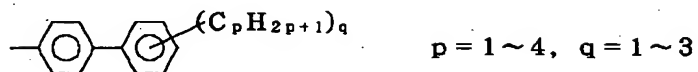
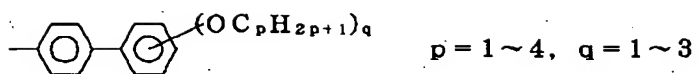


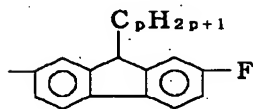
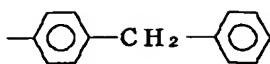
$$p = 1 \sim 4, \quad q = 1 \sim 3$$



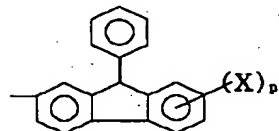
【0025】

【外12】



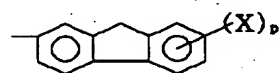


$p = 0 \sim 5$



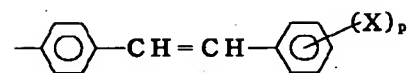
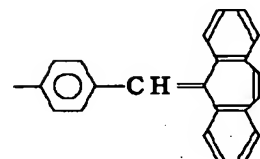
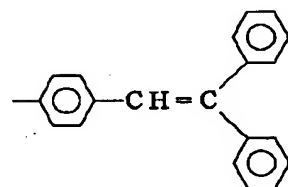
X: ハロゲン (Cl, F, Br)

$p = 0 \sim 3$



X: ハロゲン (Cl, F, Br)

$p = 0 \sim 3$



X: ハロゲン (Cl, F, Br)

$p = 0 \sim 3$

【0027】上記式(1)の有機ケイ素変成正孔輸送性化合物の合成方法としては、公知の方法、例えば、芳香族環にビニル基を有する化合物と置換基を有する水素化ケイ素化合物とから白金系触媒、あるいは有機過酸化物等を触媒にヒドロシリル化反応を行うものが好適に用いられる。この場合に使用される白金触媒についてはとくに限定するものではなく、通常のヒドロシリル化反応、付加型シリコンゴムに用いられている白金触媒であればよく、塩化白金、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-フォスフィン錯体等が挙げられる。白金触媒の添加量に関しては特に制限するものではないが、残留触媒が特性に悪影響を与えないようにできる限り少量で用いることが望ましい。芳香族環にビニル基を有する化合物と置換基を有する水素化ケイ素化合物とから白金系

触媒等により、付加反応より本発明の化合物を合成する場合にはビニル基の α 位と反応する場合と β 位と反応する場合があります、一般には混合物が生じる。本発明においては α 位、 β 位のどちらに反応したのも用いられるが、ケイ素原子と電荷輸送性基を結合している炭化水素基の炭素数が少ない場合には立体障害からは β 位に反応したものが好ましい。

【0028】有機過酸化物としては室温以上に半減期を示すものであればよく、特に、ラウリルパーオキシド等のアルキル過酸化物が水素引き抜きを起こしにくいことから好適に用いることができる。ビニル基を有しないものについては、芳香族環をホルミル化し、還元、脱水するか直接wittig反応によりビニル基を導入する方法等により、本発明の合成原料として用いることが可能

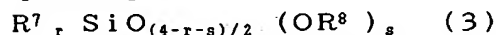
である。

【0029】次に、有機ケイ素系高分子について説明する。

【0030】有機ケイ素系高分子としては、オルガノポリシロキサン、ポリシラルキレンシロキサン、ポリシルアリーレンシロキサン等が例示される。また、ケイ素原子に結合した一価の炭化水素基とケイ素原子との数の比が0.5~1.5であることが好ましい。この比が1.0を境にこれより低くなるに従いガラスの組成に近く、加熱重量減少が少なく生成する樹脂は硬くなる傾向があり、0.5未満では膜形成が困難である。また、この比が1.0より高くなるに従いこれとは逆の傾向を示し、オルガノポリシロキサンの場合は2.0でポリジオルガノシロキサンとなるため、1.5を越えるとゴムの要素が強くなり過ぎ、硬度が低下する。

【0031】オルガノポリシロキサンとしては、下記式(3)で示される構造単位を有するものが好ましい。

【0032】



(R^7 は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R^8 は水素原子またはアルキル基を示し、 r 及び s はモル比を示す。)

【0033】前記式(3)において、 R^7 はケイ素原子に結合した一価の炭化水素基であり、炭素数が1~18であることが好ましく、直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられ、アルケニル基としては例えばビニル基、アリル基等が挙げられ、アリール基としては例えばフェニル基、トリル基等が挙げられ、更に、例えばトリフルオロプロピル基、ヘプタフルオロペンチル基、ノナフルオロヘキシル基等で代表されるフッ素炭化水素基、クロロメチル基、クロロエチル基等のクロロ炭化水素基等、直鎖あるいは分岐の飽和炭化水素基ハロゲン置換体が挙げられる。

【0034】 R^7 は必ずしも単一の種類である必要はなく、樹脂特性の改良、溶媒に対する溶解性の改良等に応じて適宜選択される。メチル基とフェニル基が混在する系ではメチル基単独であるよりも一般に有機化合物との親和性が向上することは周知の事実である。また、フッ素炭化水素基を導入すると、オルガノポリシロキサンでも一般高分子の場合と同様にフッ素原子の効果により表面張力が減少し、そのため、はつ水・はつ油性等のオルガノポリシロキサンの特性が変化する。本発明においても、より低い表面張力が求められる場合には、適宜、フッ素炭化水素基と結合したケイ素単位を共重合して導入することができる。

【0035】なお、 r はモル比を示し、平均0.5~1.5であることが好ましい。

【0036】前記式(3)においてケイ素原子に結合し

た OR^8 基は、水酸基または加水分解縮合可能な基である。 R^8 は水素、及びメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基から選択される。 OR^8 基における R^8 は水素からアルキル基の炭素数が多くなるにつれて反応性が低下する特性を示し、使用される反応系に応じて適宜選択される。加水分解縮合可能な基の比率は s によって示されるが、0.01以上であることが好ましい。樹脂の硬度が架橋密度で調整されることが周知であり、本発明においても前述のケイ素原子に結合した加水分解縮合可能な基の数を制御することにより可能となる。しかし、該加水分解縮合可能な基が多過ぎると未反応で残存する可能性があり、使用環境中で加水分解されるために表面特性等に悪影響を与え易い。好ましい s の値は0.01~1.5である。

【0037】有機ケイ素系高分子の一般的な特性の一つに有機化合物に対する親和性、溶解性が極めて悪いことがある。例えば、通常の有機樹脂で使用されている酸化防止剤、紫外線吸収剤等はジメチルポリシロキサンに全く溶解性を示さず、樹脂中で凝集する。一般に用いられる電荷輸送性化合物もその例外ではなく、電荷輸送の目的に使用可能な濃度に溶解することは困難である。しかし、本発明の前記式(1)で示される電荷輸送性化合物と前記有機ケイ素系高分子、特にオルガノポリシロキサンは、相溶性に優れ、機械的物性を大幅に改善することを可能にした。

【0038】前記有機ケイ素高分子は、硬化させる際に架橋剤を加えて、これを介して架橋させることもできる。

【0039】更に、架橋剤として下記式(4)で示されるシラン化合物を用いることにより、硬化性組成物を硬化して得られる表面保護層の硬度や強度等の物性の制御が容易になる。



(R^9 は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基またはフェニル基を示し、 Y は加水分解性基を示し、 a はモル比を示す。)

【0041】式(4)において、 R^9 は炭素数が1~18であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ビニル基、アリル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。 Y で示される加水分解性基としては、水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

【0042】上記樹脂の架橋硬化には、必ずしも触媒が必要ではないが、通常の有機ケイ素系高分子の硬化に用いられる触媒の使用を妨げるものではなく、硬化に要する時間、硬化温度等を考慮してジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オクトエート等のアルキル錫有機酸塩等またはノルマルブチルチタネ

ート等の有機チタン酸エステルから適宜選択される。

【0043】架橋剤としての式(4)で示されるシラン化合物の具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、これらのアルコキシ基の代わりにアセトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、イソプロペノキシ基に置換したシラン等が挙げられる。架橋剤はエチルポリシリケートのようなオリゴマー状のものでよい。

【0044】本発明で使用する有機ケイ素系高分子の製造方法としては、特公昭26-2696号公報、特公昭28-6297号公報に記載されている方法を始めとして、Chemistry and Technology of Silicones, Chapter 5, p. 191~(Walter Noll, Academic Press, Inc. 1968)のオルガノポリシロキサン合成方法がある。例えば、ケイ素原子に対する一価の有機基の置換数 r が平均0.5~1.5であるオルガノアルコキシシラン、オルガノハロゲンシランを有機溶媒中に溶解し、酸あるいは塩基存在下で加水分解、縮合することによって重合し、その後溶媒を除去することによって合成される。本発明で使用する有機ケイ素系高分子はトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサノン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、及びクロロホルム、クロロベンゼン等の含ハロゲン炭化水素、エタノール、ブタノール等のアルコールなどの溶媒中に溶解させて使用される。

【0045】本発明においては、硬化性の有機ケイ素系高分子と本発明の有機ケイ素変成正孔輸送性化合物の硬化時に3次元架橋構造が形成されることにより、各元素間の運動や外部からの化合物の侵入が困難になることから、硬度や機械的強度が増大し、耐摩耗性が向上することのみで、帯電時に発生するアーク放電等の電気的な障害や化学物質等に対する耐久性も向上させることが可能となる。

【0046】前記有機ケイ素系高分子と有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を硬化する前の溶液(本発明の硬化性組成物ともいう)は、例えば両者を溶解する溶媒中に混合することで得られる。有機ケイ素系高分子の溶媒を除いた固形分100重量部に対して有機ケイ素変成正孔輸送性化合物は、好ましくは20~200重量部混合して用いられる。20重量部未満では正孔輸送性が不十分となるために帯電電位が増加して好ましくない。また、200重量部を越えると機械的強度が低下し、表面エネルギーが増加することから好ましくない。より好ましくは有機ケイ素系高分子100重量部に対して有機ケイ素変成正孔輸送性化合物は30~150重量部が用いられる。

【0047】本発明においては、前もって硬化性高分子と有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を部分的に反応させ

てもよい。この場合には感光体への塗布に支障のない溶液または分散液であれば用いることができる。

【0048】硬化の条件としては100~200℃で加熱することが好ましい。100℃に満たないと硬化反応に時間がかかるため、未反応の加水分解性基が残存する可能性もある。200℃を越えると正孔輸送性基が酸化劣化し易くなり、悪影響が発生し易い。より好ましくは、120~160℃で加熱硬化して用いられる。

【0049】本発明の正孔輸送能を有する硬化性組成物を用いて電子写真感光体を製造する例を下記に示す。

【0050】電子写真感光体の支持体(図1及び図2中の1)としては支持体自体が導電性を有するもの、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、クロム、チタン、ニッケル、マグネシウム、インジウム、金、白金、銀、鉄等を用いることができる。その他にアルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、金等を蒸着等によりプラスチック等の誘電体支持体に被膜形成したものや、導電性微粒子をプラスチックや紙に混合したもの等を用いることができる。これらの導電性支持体は均一な導電性が求められるとともに平滑な表面が重要である。表面の平滑性はその上層に形成される下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層の均一性に大きな影響を与えることから、その表面粗さは0.3 μm 以下で用いられることが好ましい。0.3 μm を越える凹凸は下引き層や電荷発生層のような薄い層に印加される局所電場を大きく変化させてしまうためにその特性が大きく変化してしまい、電荷注入や残留電位のむら等の欠陥を生じ易いことから好ましくない。

【0051】特に導電性微粒子をポリマーバインダー中に分散して塗布することにより得られる導電層(図1及び図2中の2)は形成が容易であり、均質な表面を形成することに適している。このとき用いられる導電性微粒子の1次粒径は100nm以下であり、より好ましくは50nm以下である。導電性微粒子としては、導電性酸化亜鉛、導電性酸化チタン、Al、Au、Cu、Ag、Co、Ni、Fe、カーボンブラック、ITO、酸化スズ、酸化インジウム、インジウム等が用いられ、これらを絶縁性微粒子の表面にコーティングして用いてもよい。前記導電性微粒子の含有量は体積抵抗が十分に低くなるように使用され、好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗となるように添加される。より好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で用いられる。

【0052】レーザー等のコヒーレントな光源を用いて露光する場合は干渉による画像劣化を防止するために、上記導電性支持体の表面に凹凸を形成することも可能である。このときは電荷注入や残留電位のむら等の欠陥が生じにくいように、使用する波長の $1/2$ 程度の凹凸を数 μm 以下の直径のシリカビーズ等の絶縁物を分散することにより10 μm 以下の周期で形成して用いることが可能である。

【0053】本発明においては、支持体と感光層の中間に、注入阻止機能と接着機能をもつ下引き層（図1及び図2中の3）を設けることもできる。下引き層の材料としては、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン等が挙げられる。下引き層の膜厚は0.1 μm ～10 μm であることが好ましく、特に0.3 μm ～3 μm であることが好ましい。

【0054】感光層としては、電荷発生物質を含有する電荷発生層（図1及び図2中の4）と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層（図1及び図2中の5）からなる機能分離タイプのものや電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に有する単層タイプ（不図示）が用いられる。

【0055】電荷発生物質としては、例えば、セレン-テルル、ビリリウム系染料、チオビリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノロン系顔料、ピラントロン系顔料、トリスアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、アゾ系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、シアニン系顔料等を用いることができる。

【0056】本発明の正孔輸送能を有する硬化性組成物の硬化物は、電荷輸送層（図1中の5）もしくは正孔輸送能を有する表面保護層（図2中の6）として用いることが可能である。

【0057】単層感光体として用いる場合は前記電荷発生物質と本発明の正孔輸送能を有する硬化性組成物と組み合わせて用いることにより良好な特性が得られる。

【0058】本発明の正孔輸送能を有する硬化性組成物は他の電荷輸送物質と組み合わせて用いることが可能であるが、かかる電荷輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセン等の複素環や縮合多環芳香族を有する高分子化合物や、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタン等のトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン誘導体等の低分子化合物を用いることができる。

【0059】上記、電荷発生物質や電荷輸送物質は必要に応じてバインダーポリマーが用いられる。バインダーポリマーの例としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネード、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0060】本発明の正孔輸送能を有する硬化性組成物には、前記化合物以外にも機械的特性の改良や耐久性向上のために添加剤を用いることができる。このような添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定化剤、潤滑剤、導電性制御剤等が用いられる。

【0061】本発明における電荷発生層の膜厚は3 μm 以下であることが好ましく、特に0.01～1 μm であることが好ましい。また、電荷輸送層の膜厚は1～40 μm であることが好ましく、特に3～30 μm であることが好ましい。

【0062】感光層が単層タイプである場合は、その膜厚は1～40 μm であることが好ましく、特に3～30 μm であることが好ましい。

【0063】本発明における表面保護層の厚みは1～15 μm であることが好ましい。1 μm に満たないと保護効果が十分でなく、15 μm を越えるとは感光層全体の膜厚が増加することにより、画像劣化が生じて易くなってしまうことから好ましくない。

【0064】本発明においては、更に、露光手段が照射する光のスポット面積と電子写真感光体が有する感光層の厚さの積が $2 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ 以下であることが好ましい。また、この積は現像コントラストの大きさ（現像時の感光体上の電位差）の点で $2 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ 以上であることが好ましい。 $2 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ に満たないと十分な現像コントラストは得にくくなる傾向になる。

【0065】この場合、本発明に用いられる露光方法は、光をドット状に照射することによって感光体上に静電潜像を形成するものである。その光源は特に制限されるものではないが、より小さなスポット面積をより容易に得ることができるという点でレーザー光及びLED光であることが好ましい。

【0066】図3に光の強度分布、スポット径及び光のスポット面積（S）と感光層の厚さの積の関係を示す。光スポットは一般的には図1に示すように主走査スポット径（ab）と副走査スポット径（cd）を有する楕円形の形状を有しており、本発明におけるスポット面積と感光層の厚さの積は、該光スポットが感光層へ照射されている部分の体積（V）であるといえる。

【0067】該光のスポット面積（S）は感光層上の面積であり、光の強度がピーク強度（A）の $1/e^2$ （B）以上である部分の面積で表わされる。用いられる光源としては半導体レーザーやLED等が挙げられ、光強度分布についてもガウス分布やローレンツ分布等があるが、いずれの場合もピーク強度（A）の $1/e^2$ （B）以上の強度の部分の面積（S）とする。なお、スポット面積（S）は、感光体の位置にCCDカメラを設置することにより測定することができる。

【0068】本発明における光のスポット面積は、 $4 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、特に $3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。 $4 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ を越

えると隣接画素の光と重複し易くなり、階調再現性が不安定となり易い。また、コストの点から $1 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。

【0069】上記観点からは、本発明における感光層の厚さは $12 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0070】本発明の電子写真感光体は、極めて優れた機械的強度及び表面潤滑性を有しているので、このような系に用いられる感光体としては非常に好ましい。

【0071】図4に本発明のプロセスカートリッジを有する画像形成装置の第1の例の概略構成を示す。

【0072】図において、7はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸8を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体7は、回転過程において、一次帯電手段9によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、レーザービーム走査露光等の像露光手段（不図示）からの画像露光10を受ける。こうして感光体7の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【0073】形成された静電潜像は、現像手段11によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体7と転写手段12との間に感光体7の回転と同期取りされて給紙された転写材13に、転写手段12により順次転写されていく。

【0074】像転写を受けた転写材13は、感光体面から分離されて像定着手段14へ導入されて像定着を受けることにより複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0075】像転写後の感光体7の表面は、クリーニング手段15によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光16により除電処理された後、繰り返し像形成に使用される。なお、一次帯電手段9が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0076】本発明においては、上述の電子写真感光体7、一次帯電手段9、現像手段11及びクリーニング手段15等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば、一次帯電手段9、現像手段11及びクリーニング手段15の少なくとも1つを感光体7と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール18等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ17とすることができる。

【0077】図5に本発明の画像形成装置の第2の例であるカラー複写機の概略構成を示す。

【0078】図において201はイメージスキャナ部であり、原稿を読み取り、デジタル信号処理を行う部分で

ある。また、202はプリンター部であり、イメージスキャナ201に読み取られた原稿画像に対応した画像を用紙にフルカラーでプリント出力する部分である。

【0079】イメージスキャナ部201において、200は鏡面厚板であり、原稿台ガラス203上の原稿204は、赤外カットフィルター208を通ったハロゲンランプ205の光で照射され、原稿からの反射光はミラー206及び207に導かれ、レンズ209により3ラインセンサ（CCD）210上に像を結び、フルカラー情報レッド（R）、グリーン（G）、ブルー（B）成分として信号処理部211に送られる。なお、205及び206は速度 v で、207は $1/2v$ でラインセンサの電気的走査方向（主走査方向）に対して垂直方向に（副走査方向）に機械的に動くことにより、原稿全面を走査する。

【0080】信号処理部211では読み取られた信号を電気的に処理し、マゼンタ（M）、シアン（C）、イエロー（Y）及びブラック（BK）の各成分に分解し、プリンター部202に送る。また、イメージスキャナ部201における一回の原稿走査につき、M、C、Y及びBKの内、一つの成分がプリンター202に送られ、計4回の原稿走査により一回のプリントアウトが完成する。

【0081】イメージスキャナ部201より送られてくるM、C、Y及びBKの画像信号は、レーザードライバ212に送られる。レーザードライバ212は画像信号に応じ、半導体レーザー213を変調駆動する。レーザー光はポリゴンミラー214、 $f-\theta$ レンズ215及びミラー216を介し、感光体217上を走査する。

【0082】218は回転現像器であり、マゼンタ現像器219、シアン現像器220、イエロー現像器221及びブラック現像器222より構成され、4つの現像器が交互に感光体に接し、感光体217上に形成されたM、C、Y及びBKの静電潜像に対応するトナーで現像する。

【0083】223は転写ドラムで、用紙カセット224または225より給紙された用紙をこの転写ドラム223に巻き付け、感光体217上に現像されたトナー像を用紙に転写する。

【0084】このようにしてM、C、Y及びBKの4色が順次転写された後に、用紙は定着ユニット226を通過して排紙される。

【0085】次に本発明に用いられる硬化性有機ケイ素高分子の合成例を示す。

【0086】

【実施例】

【合成例1】

メチルポリシロキサン樹脂を主成分とする硬化性樹脂溶液の調製

メチルシロキサン単位80モル%、ジメチルシロキサン単位20モル%からなる1重量%のシラノール基を含む

メチルポリシロキサン樹脂10gをトルエン10gに溶解し、これにメチルトリメトキシシラン5.3g、ジブチル錫ジアセテート0.2gを加え、均一な溶液にした。

【0087】〔合成例2〕

メチルポリシロキサン樹脂を主成分とする硬化性樹脂溶液の調製

メチルシロキサン単位80モル%、ジメチルシロキサン単位20モル%からなる1重量%のシラノール基を含むメチルポリシロキサン樹脂10gをトルエン10gに溶解し、これに、メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン11.5g、ジブチル錫ジアセテート0.2gを加え均一な溶液にした。

【0088】〔合成例3〕

メチルフェニルポリシロキサン樹脂を主成分とする硬化性樹脂溶液の調製

フェニルシロキサン単位40モル%、ジフェニルシロキサン単位20モル%、メチルシロキサン単位20モル%、ジメチルシロキサン単位20モル%からなる1重量%のシラノール基を含むメチルフェニルポリシロキサン樹脂12gをトルエン10gに溶解しジブチル錫ジアセテート0.2gを加え均一な溶液にした。

【0089】〔合成例4〕

フルオロシリコーン樹脂を主成分とする硬化性樹脂溶液の調製

メチルシロキサン単位50モル%、ジメチルシロキサン単位10モル%、3,3,4,4,5,5,6,6-ヘキサフルオロヘキシルシロキサン単位10モル%からなる1重量%のシラノール基を含むメチルヘキサフルオロヘキシルポリシロキサン樹脂10gをトルエン10gに溶解し、これに、ジブチル錫ジアセテート0.2gを加え均一な溶液にした。

【0090】次に、本発明に用いられる有機ケイ素変成正孔輸送性化合物の合成例を示す。

【0091】〔合成例5〕

4-(2-(トリエトキシシリル)エチル)トリフェニルアミンの合成

〈4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒドの合成〉三つ口フラスコにトリフェニルアミン101.4gとDMF35.5mlを入れ、氷水冷却下、攪拌しながらオキシ塩化リン84.4mlを滴下し、温度を95℃に上げて5時間反応させた。反応液を4リットルの温水へ注ぎ1時間攪拌した。その後、沈澱物を濾取し、エタノール/水(1:1)の混合溶液で洗浄し、4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒドを得た。収量91.5g(収率81.0%)。

【0092】〈4-ビニルトリフェニルアミンの合成〉水素化ナトリウム14.6g、1,2-ジメトキシエタン700mlを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながらトリメチルホスホニウムブロマイド130.8g

を加えた。次に、無水エタノールを一滴加えた後、70℃で4時間反応させた。これに4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド100gを加え、70℃に温度を上げ5時間反応させた。反応液を濾過し、濾液と沈澱物のエーテル抽出液を一緒に水洗した。次いで、エーテル液を塩化カルシウムで脱水後、エーテルを除去し、反応混合物を得た。これをエタノールから再結晶を行い、針状、淡黄色のビニルトリフェニルアミンを得た。収量83.4g(収率84.0%)。

【0093】〈4-ビニルトリフェニルアミンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、トリエトキシシラン9.9g(60mmol)及びトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液0.018mmolを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4-ビニルトリフェニルアミン8.2gのトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除き、淡黄色油状の4-(2-(トリエトキシシリル)エチル)トリフェニルアミンを得た。収量12.1g(収率91.7%)。

【0094】H-NMRスペクトルを図6に示す(ブルカー社製、APC300 NMRスペクトロメータ)。この化合物のイオン化ポテンシャルを大気下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、5.68eVであった。

【0095】この化合物を銅基板上にワイヤーバーコード法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約8μmの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0096】このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-offlight法にてドリフト移動度を測定したところ $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

【0097】〔合成例6〕

4-(2-(メチルジエトキシシリル)エチル)トリフェニルアミンの合成

〈4-ビニルトリフェニルアミンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、メチルジエトキシシラン8.1g及びトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液0.018mmolを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4-ビニルトリフェニルアミン8.2gトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌した後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の4-(2-(メチルジエトキシシリル)エチル)トリフェニルアミンを得た。収量11.2g(収率91.4%)。

【0098】この化合物のイオン化ポテンシャルを大気下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、5.66eVであった。

【0099】この化合物を銅基板上にワイヤーバーコード法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約

5 μ mの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0100】このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-of-flight法にてドリフト移動度を測定したところ $1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

【0101】〔合成例7〕

4, 4', 4"-トリス〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕トリフェニルアミンの合成

〈トリ(4-ホルミルフェニル)アミンの合成〉三つ口フラスコにトリフェニルアミン50.7gとDMF 53.3mlを入れ、氷水冷却下、攪拌しながらオキシ塩化リン126.6mlを滴下した。滴下終了後、混合溶液を95℃で5時間反応させ、5リットルの温水へ注ぎ1時間攪拌した。その後、沈澱物を濾取し、エタノール/水(1:1)の混合溶液で洗浄し、トリ(4-ホルミルフェニル)アミンを得た。収量65.3g(収率95.9%)。

【0102】〈トリ(4-ビニルフェニル)アミンの合成〉水素化ナトリウム14.6g、1, 2-ジメトキシエタン70mlを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながらトリメチルホスホニウムブロマイド130.8gを加えた。次に、無水エタノールを一滴加えた後、70℃で4時間反応させた。以上のようにして得られた反応混合液にトリ(4-ホルミルフェニル)アミン40.2gを加え、70℃で5時間反応させた後、濾別し、濾取したケーキをエーテル抽出し濾液と一緒にした後、水洗した。次いで、エーテル液を塩化カルシウムで脱水後、エーテルを除去し、反応混合物を得た。これをエタノールで再結晶二回行い、針状、淡黄色のトリ(4-ビニルフェニル)アミンを得た。収量38.4g(収率97.3%)。

【0103】〈トリ(4-ビニルフェニル)アミンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、トリエトキシシラン9.9g(60mmol)及びトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液0.018mmolを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながらトリ(4-ビニルフェニル)アミン3.3g(13mmol)のトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の4, 4', 4"-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕トリフェニルアミンを得た。収量7.8g(収率80.6%)。

【0104】この化合物のイオン化ポテンシャルを大気圧下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、5.65eVであった。

【0105】この化合物を銅基板にワイヤーバーコード法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約5 μ mの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0106】このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-of-flight法にてドリフト移動度を測定したところ $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

【0107】〔合成例8〕

4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕ベンゼンの合成

〈N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノベンゼンの合成〉4-ヨード-*o*-キシレン38.5g(166mmol)、無水炭酸カリウム22.9g(166mmol)及び銅粉7.0gをニトロベンゼン20mlに加え、攪拌下加熱還流を8時間行った。冷却後濾過し、沈澱を除去した。得られた反応混合物をシリカゲルカラムを通しN, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノベンゼンを得た。収量15.7g(収率69%)。

【0108】〈4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]ベンズアルデヒドの合成〉三つ口フラスコに〔N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]ベンゼン124.6gとDMF 35.5mlを入れ、氷水冷却下、攪拌しながらオキシ塩化リン84.4mlを滴下した。滴下終了後、混合溶液を95℃で5時間反応させ、4リットルの温水へ注ぎ1時間攪拌した。その後、沈澱物を濾取し、エタノール/水(1:1)の混合溶液で洗浄し、4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]ベンズアルデヒドを得た。収量107.6g(収率79.0%)。

【0109】〈4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]スチレンの合成〉水素化ナトリウム12.1g、1, 2-ジメトキシエタン580mlを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながらトリメチルホスホニウムブロマイド108.5gを加えた。次に無水エタノールを一滴加えた後、70℃で4時間反応させた。以上のようにして得られた反応混合液に4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]ベンズアルデヒド100.0gを加え、70℃で5時間反応させた後、濾別し、濾取したケーキをエーテル抽出し濾液と一緒にし水洗した。次いで、エーテル液を塩化カルシウムで脱水後、エーテルを除去し、反応混合物を得た。これをエタノールで再結晶二回行い、針状、4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]スチレンを得た。収量84.5g(収率85.0%)。

【0110】〈4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]スチレンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、トリエトキシシラン6.0g及びトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液0.54mmolを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]スチレン9.9gのトルエ

ン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]-[2-(トリエトキシシリル)エチル]ベンゼンを得た。収量13.4g(収率90.1%)。

【0111】H-NMRスペクトルを図7に示す。(ブルカー社製、APC300 NMRスペクトロメータ) C-NMRスペクトルを図8に示す。(ブルカー社製、APC300 NMRスペクトロメータ) この化合物のイオン化ポテンシャルを大気下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、5.26eVであった。

【0112】この化合物を銅基板上にワイヤーバーコート法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約5μmの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0113】このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-of-flight法にてドリフト移動度を測定したところ $9 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

【0114】〔合成例9〕

4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]-[2-(トリエトキシシリル)エチル]ベンゼンの合成

〈4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]スチレンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、トリエトキシシラン6.0g(37mmol)及びジクロロ(h-シクロオクター1, 5-ジエン)白金(I)0.34mmolを三口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]スチレン9.9gのトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の4-[N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ]-[2-(トリエトキシシリル)エチル]ベンゼンを得た。収量14.0g(収率94.2%)。

【0115】この化合物のイオン化ポテンシャルを大気下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、5.31eVであった。

【0116】この化合物を銅基板上にワイヤーバーコート法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約5μmの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0117】このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-of-flight法にてドリフト移動度を測定したところ $7 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

【0118】〔合成例10〕

4-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]トリフェニルアミンの合成

〈4-プロモトリフェニルアミンの合成〉N-プロモスクシンイミド8.0g(45mmol)、トリフェニルアミン10.0g(41mmol)を200ml三口フラスコに入れ、N, N-ジメチルホルムアミド150mlを加えた後、室温で一晩攪拌した。次いで、N, N-ジメチルホルムアミドを除去し、得られた固形物を四塩化炭素で抽出した。その後、四塩化炭素を除去し、得られた反応混合物をエタノールで二回再結晶を行い、白色固体の4-プロモトリフェニルアミンを得た。収量8.2g(収率61.7%)。

【0119】〈4-N, N-ジフェニルアミノアリルベンゼンの合成〉300ml四三口フラスコにマグネシウム金属1.0g(40mmol)を入れ窒素置換を行った。次いでジエチルエーテル100mlを加え攪拌を開始した。そこへ4-プロモトリフェニルアミン8.6g(27mmol)を溶解したジエチルエーテル溶液30mlをゆっくり滴下した。約3ml滴下したところでゆるやかに還流が始まった。還流させながら、更にジエチルエーテル溶液の滴下を続け、滴下終了後、更に一時間還流を行った。以上のようにして得られたグリニャール試薬溶液を室温まで戻し、次にアリルクロライド2.1g(27mmol)のジエチルエーテル溶液40mlを氷冷しながらゆっくり滴下した。滴下終了後、反応混合物を2時間還流し反応を熟成した。その後、水50mlを氷冷しながら加え加水分解を行った。次に、エーテル層を抽出し飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、水で2回洗浄し、次いで無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後、ジエチルエーテルを除去し白色固体の4-N, N-ジフェニルアミノアリルベンゼンを得た。収量4.9g(収率63.2%)。

【0120】〈4-N, N-ジフェニルアミノアリルベンゼンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、トリエトキシシラン6.0g(37mmol)及びトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液0.54mmolを三口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4-N, N-ジフェニルアミノアリルベンゼン9.7g(34mmol)のトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の4-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]トリフェニルアミンを得た。収量10.7g(収率70.1%)。

【0121】この化合物のイオン化ポテンシャルを大気下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、5.72eVであった。

【0122】この化合物を銅基板上にワイヤーバーコート法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約9μmの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0123】このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-o

f-f light法にてドリフト移動度を測定したところ $1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

【0124】〔合成例11〕

4-〔4-(トリエトキシシリル)ブチル〕トリフェニルアミンの合成

〈4-メチルトリフェニルアミンの合成〉ジフェニルアミン4.5g(27mmol)、p-ヨードトルエン11.0g(51mmol)、無水炭酸カリウム5.5g(40mmol)及び銅粉1.1gをo-ジクロロベンゼン30mlに加え、攪拌下加熱還流を7時間行った。反応終了後、反応溶液を濾過し、濾液を35%チオ硫酸ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去した。得られた反応混合物をエタノールを用いて再結晶を行い4-メチルトリフェニルアミンを得た。収量5.7g(収率81.4%)。

【0125】〈4-ブロモメチルトリフェニルアミンの合成〉N-ブロモスクシンイミド6.9g(39mmol)、4-メチルトリフェニルアミン9.1g(35mmol)を300ml三つ口フラスコに入れ、四塩化炭素100mlを加えた後、攪拌下加熱還流を一晩行った。反応終了後、反応溶液を冷却した。次いで、反応溶液を濾過し、溶媒を除去して、得られた反応混合物をエタノールを用いて再結晶を行い4-ブロモメチルトリフェニルアミンを得た。収量10.8g(収率91.2%)。

【0126】〈4-N,Nジフェニルアミノフェニル-1-ブテンの合成〉200ml四つ口フラスコにマグネシウム金属1.0g(40mmol)を入れ窒素置換を行った。次いでジエチルエーテル100mlを加え攪拌を開始した。そこへ4-ブロモメチルトリフェニルアミン9.1g(27mmol)を溶解したジエチルエーテル溶液20mlをゆっくり滴下した。約5ml滴下したところでゆるやかに還流が始まった。還流させながら、更にジエチルエーテル溶液の滴下を続け、滴下終了後、更に一時間還流を行った。以上のようにして得られたグリニヤール試薬溶液を室温まで戻し、次にアリルクロライド2.1g(27mmol)のジエチルエーテル溶液20mlを氷冷しながらゆっくり滴下した。滴下終了後、反応混合物を2時間還流し反応を熟成した。その後、水50mlを氷冷しながら加え加水分解を行った。次に、エーテル層を抽出し飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、水で2回洗浄し、次いで無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後、ジエチルエーテルを除去し白色固体の4-N,Nジフェニルアミノフェニル-1-ブテンを得た。収量5.5g(収率66.7%)。

【0127】〈4-N,Nジフェニルアミノフェニル-1-ブテンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、トリエトキシシラン9.9g(60mmol)及びトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)の

トルエン溶液0.018mmolを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4-N,Nジフェニルアミノフェニル-1-ブテン16.7g(54.7mmol)のトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の4-〔4-(トリエトキシシリル)ブチル〕トリフェニルアミンを得た。収量13.9g(収率83.2%)。

【0128】この化合物のイオン化ポテンシャルを大気下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、5.69eVであった。

【0129】この化合物を銅基板上にワイヤーバーコート法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約5μmの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0130】このサンプルに対してパルス巾3nsの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-offlight法にてドリフト移動度を測定したところ $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

【0131】〔合成例12〕合成例1の樹脂溶液に4-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕トリフェニルアミン(合成例5)樹脂固形分に対してその70重量%を加え混合した。これをガラス板にバーコートを用いて塗布し、140℃で15時間乾燥した。顕微鏡で観察したところ均一フィルムが形成されたことが判明した。

【0132】〔比較合成例1〕合成例1の樹脂溶液に正孔輸送性化合物としてトリフェニルアミンを樹脂量に対して30重量%溶解し、合成例12と同様に混合硬化させてフィルムを形成した。フィルムは白濁し顕微鏡ではトリフェニルアミンの析出が観測された。

【0133】〔比較合成例2〕合成例2の樹脂溶液を用いたほかは比較合成例1と同様に行ってフィルムを形成させた。生成したフィルムは不透明性は低下したものの、顕微鏡観測ではトリフェニルアミンの結晶が析出した。

【0134】〔比較合成例3〕合成例5で得られた4-ビニルトリフェニルアミンにトリメチルシラン6g(60mmol)を使用したほかは合成例5と同様に反応させ、4-〔2-(トリメチルシリル)エチル〕トリフェニルアミンを得た。これを比較合成例1と同様にフィルムを生成したところ、不透明であり、4-〔2-(トリメチルシリル)エチル〕トリフェニルアミンの分離が認められた。

【0135】〔合成例13〕

4-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕ベンゼンの合成

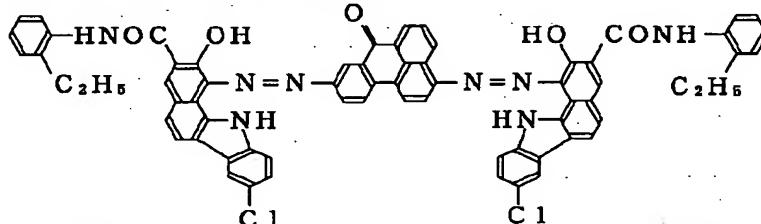
〈4-(N-エチル-N-フェニルアミノ)ベンズアルデヒドの合成〉三つ口フラスコにジフェニルエチルアミン82gとDMF35.5mlを加え、氷水冷却下、攪拌しながらオキシ塩化リン84.4mlを滴下し、滴下

終了後、温度を95℃に昇温して5時間反応させた。その後、沈澱物を濾取し、エタノール/水(1:1)の混合溶液を洗浄し、4-(N-フェニルアミノ)エチルベンズアルデヒドを得た。収量62g。

【0136】〈4-(N-エチル-N-フェニルアミノ)スチレンの合成〉水素化ナトリウム14.6g、1,2-ジメトキシエタン700mlを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながらトリメチルホスホニウムブロマイド130.8gを加えた。次に無水エタノールを一滴加えた後、70℃に温度を昇温し、5時間反応させた。反応液を濾過し、濾液と沈澱物のエーテル抽出液と一緒にして水洗した。次いで、エーテル液を塩化カルシウムで脱水後、エーテルを除去し、反応混合物を得た。これをエタノールから再結晶を行い、針状、淡黄色の結晶を得た。収量62.4g。

【0137】〈4-(N-エチル-N-フェニルアミノ)スチレンのヒドロシリル化〉トルエン40ml、トリエトキシシラン9.9g(60mmol)およびトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液0.018mmolを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4-(N-エチル-N-フェニルアミノ)スチレン7.6gのトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去して、淡黄色油状の4-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-[2-(トリエトキシシリル)エチル]ベンゼンを得た。収量7.8g。

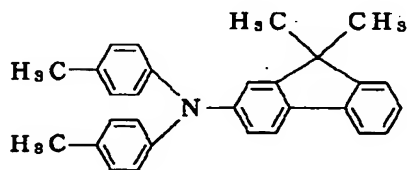
【0138】この化合物のイオン化ポテンシャルを大気



【0145】次いで、下記の構造式を有するトリアリールアミン化合物5重量部とポリカーボネート樹脂(商品名Z-200、三菱瓦斯化学(株)製)5重量部をクロロベンゼン70重量部に溶解した電荷輸送層用の液に平均粒径2μmのシリコン樹脂微粒子0.3重量部を添加したものを前記の電荷発生層の上に浸漬コーティング法により乾燥後10μmの膜厚に塗工した。

【0146】

【外15】



【0147】次に、合成例1の硬化性組成物100重量

下光電子分析法(理研計器製、表面分析装置AC-1)にて測定したところ、6.3eVであった。

【0139】この化合物を銅基板上にワイヤーバーコート法により塗布し、120℃にて12時間熱硬化し、約5μmの膜を作成した。次に、蒸着により半透明金電極を形成した。

【0140】このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTime-of-flight法にてドリフト移動度を測定したところ $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ であった。

【0141】〔実施例1〕鏡面加工により作成した外径80mmのアルミニウムシリンダー上に、アルコール可溶性共重合ナイロン(商品名アミランCM-8000、東レ(株)製)5重量部をメタノール95重量部に溶解した溶液を浸漬コーティング法により塗工した。80℃で10分間乾燥して、膜厚が1μmの下引き層を形成した。

【0142】次に、電荷発生層用分散液として下記のビスアゾ顔料5重量部をシクロヘキサノン95重量部にポリビニルベンザール(ベンザール化度75%以上)2重量部を溶解した液に加え、サンドミルで20時間分散した。

【0143】この分散液を先に形成した下引き層の上に乾燥後の膜厚が0.2μmとなるように浸漬コーティング法で塗工した。

【0144】

【外14】

部にトルエン200重量部と合成例8で合成した4-[N,N-ビス(3,4-ジメチルフェニル)アミノ]-[2-(トリエトキシシリル)エチル]ベンゼン40重量部を加えた硬化性組成物をスプレーコーティング法により塗工した。

【0148】140℃で4時間乾燥、熱硬化することで透明で均一な膜厚が2μmの表面保護層を形成した。

【0149】この電子写真感光体を-700Vに帯電して波長680nmの光を用いて電子写真特性を測定したところ、 $E1/2$ (-350Vまで帯電電位が減少するために必要な露光量)が $1.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、残留電位が-26Vと良好であった。

【0150】本電子写真感光体をキヤノン製デジタルフルカラー複写機CLC-500を副走査方向で63.5μm、主走査方向で20μmの照射スポット径(1/e²)となるように改造した評価機を用いて初期帯電-5

00Vに設定して画像評価を行ったところ、初期及び10万枚耐久試験後も黒ボチ等の電荷注入及び干渉縞もなく、感光体の摩耗量は $0.8\mu\text{m}$ と少なく、均一性の優れた画像出力が得られ、階調再現性も400dpiで256階調と極めて良好であった。

【0151】〔比較合成例4〕合成例4の樹脂溶液100重量部に実施例1にて使用したトリアリールアミン化合物を樹脂量に対して30重量%溶解し、合成例12と同様に混合硬化させてフィルムを形成した。フィルムは白濁し顕微鏡ではトリフェニルアミンの析出が観測された。

【0152】〔比較例1〕実施例1において保護層を塗工しないこと以外は同様にして作成した電子写真感光体の画像評価を行ったところ、2万枚の耐久試験後に黒ボチ等が大量に発生したために良好な画像は得られなかった。感光体の摩耗量は2万枚で $5\mu\text{m}$ と極めて大きかった。

【0153】〔実施例2〕引き抜き加工により得られた外径30mmのアルミニウムシリンダー上に、フェノール樹脂（商品名プライオーフェン、大日本インキ化学工業（株）製）167重量部をメチルセロソルブ100重量部に溶解したもののへ導電性硫酸バリウム超微粒子（1次粒径50nm）200重量部及び平均粒径 $2\mu\text{m}$ のシリコン樹脂粒子3重量部を分散したものを浸漬コーティング法により塗工し、乾燥後の膜厚が $15\mu\text{m}$ の導電層を形成した。

【0154】上記導電層上に、アルコール可溶性共重合ナイロン（商品名アミランCM-8000、東レ（株）製）5重量部をメタノール95重量部に溶解した溶液を浸漬コーティング法により塗工した。80℃で10分間乾燥して、膜厚が $1\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。

【0155】次に、電荷発生層用分散液としてCuK α 特性X線回折におけるブラック角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料5重量部をシクロヘキサノン95重量部にポリビニルベンゼン（ベンゼン化度75%以上）2重量部を溶解した液に加え、サンドミルで2時間分散した。

【0156】この分散液を先に形成した下引き層の上に乾燥後の膜厚が $0.2\mu\text{m}$ となるように浸漬コーティング法で塗工した。

【0157】次いで、合成例9で合成した有機ケイ素変成トリアリールアミン化合物55重量部と合成例3のシリコン系熱硬化樹脂100重量部をトルエン100重量部に加え溶解したものを前記の電荷発生層の上に浸漬コーティング法により塗工した。120℃で5時間乾燥、熱硬化して膜厚 $10\mu\text{m}$ の透明で均一な電荷輸送層を作成した。

【0158】鉛筆硬度は5Hであり、水の接触角は105度であった。

【0159】この電子写真感光体を-700Vに帯電し、波長680nmの光を用いて電子写真特性を測定したところ、E1/2（-350Vまで帯電電位が減少するために必要な露光量）が $0.2\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、残留電位が-32Vと良好であった。

【0160】本電子写真感光体をキヤノン製レーザービームプリンタLBP-8IVの改造機（照射スポット（ $1/e^2$ ）を副走査方向で $63.5\mu\text{m}$ 、主走査方向で $20\mu\text{m}$ に改造）を用いて初期帯電-500Vに設定して画像評価を行ったところ、4000枚の耐久試験後の感光体の摩耗量は $0.1\mu\text{m}$ 以下と極めて少なく、耐久後の水の接触角も100度と良好で、画像の劣化もなく、600dpi相当の入力信号においてのハイライト部の1画素再現性も十分であった。

【0161】〔比較例2〕実施例1において用いたトリアリールアミン化合物5重量部とポリカーボネート樹脂（商品名Z-200、三菱瓦斯化学（株）製）5重量部をクロロベンゼン70重量部に溶解した電荷輸送層用の液を実施例2の電荷発生層の上に浸漬コーティング法により塗工することによって、乾燥後の膜厚が $10\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。得られた電子写真感光体を実施例2と同様にして評価したところ、4000枚の耐久試験後は干渉縞及び黒ボチが認められ、摩耗量が $1.8\mu\text{m}$ と大きく、水の接触角も72度と小さいために不良であり、600dpiでのハイライト部の1画素再現も不十分でムラがあった。

【0162】〔実施例3〕実施例2と同様のアルミニウムシリンダー上に、フェノール樹脂（商品名プライオーフェン、大日本インキ化学工業（株）製）167重量部をメチルセロソルブ100重量部に溶解したもののへ導電性硫酸バリウム超微粒子（1次粒径50nm）200重量部を分散したものを浸漬コーティング法により、乾燥後の膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗工した。この導電性支持体を実施例2と同様にして膜厚 $1\mu\text{m}$ の下引き層、及び膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0163】次いで、合成例8で合成した有機ケイ素変成トリアリールアミン化合物40重量部と合成例2のシリコン系熱硬化樹脂100重量部をトルエン100重量部に加え溶解したものに更に平均粒径 $3\mu\text{m}$ の SiO_2 微粒子0.5重量部を添加したものを前記の電荷発生層の上に浸漬コーティング法により塗工した。120℃で5時間乾燥、熱硬化して膜厚 $10\mu\text{m}$ の電荷輸送層を作成した。

【0164】顕微鏡で観察したところ SiO_2 粒子以外は透明で均一であった。

【0165】鉛筆硬度は4Hであり、水の接触角は110度であった。

【0166】この電子写真感光体を-700Vに帯電し、波長680nmの光を用いて電子写真特性を測定したところ、E1/2（-350Vまで帯電電位が減少す

るために必要な露光量)が $0.23\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、残留電位 31V と良好であった。

【0167】本電子写真感光体を実施例2と同様のレーザービームプリンタを用いて初期帯電 -500V に設定して画像評価を行ったところ、1万枚の耐久試験後の感光体の摩耗量は $0.2\mu\text{m}$ 以下と極めて少なく、水の接触角は 102° と良好で黒ボチ等の電荷注入及び干渉縞による画像の劣化もなく、 600dpi 相当の入力信号においてのハイライト部の1画素再現性も十分であった。

【0168】〔実施例4〕実施例1と同様にして、電荷発生層まで形成した。

【0169】次いで、実施例1で用いた電荷輸送層用の液に平均粒径 $2\mu\text{m}$ のシリコン樹脂微粒子 0.1 重量部を添加したものを前記の電荷発生層の上に浸漬コーティング法により乾燥後 $9\mu\text{m}$ の膜厚に塗工した。

【0170】次に、表面保護層として合成例4の樹脂溶液 100 重量部にトルエン 200 重量部と合成例8で合成した4-〔N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ〕-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕ベンゼン 40 重量部を加えた硬化性組成物をスプレーコーティング法により、塗工した。

【0171】 140°C で4時間乾燥、熱硬化することで透明で均一な膜厚が $3\mu\text{m}$ の表面保護層を形成した。鉛筆硬度は 2H であり、水の接触角は 115° であった。

【0172】この電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様にして評価したところ、 $E1/2=0.70\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、残留電位が -35V と良好であった。

【0173】本電子写真感光体を実施例1と同様のデジタルフルカラー複写機を用いて初期帯電 -400V に設定して画像評価を行ったところ、1万枚の耐久試験後の摩耗量は $0.13\mu\text{m}$ と極めて少なく、水の接触角は 109° であり、ハイライト部、高濃度部の再現性の優れた画像が得られた。

【0174】〔実施例5〕実施例2と同様にして、電荷発生層まで形成した。

【0175】次いで、合成例13で合成した有機ケイ素変成トリアリールアミン化合物 60 重量部と合成例3のシリコン系熱硬化樹脂 100 重量部をトルエン 100 重量部に加え溶解したものを前記の電荷発生層の上に浸漬コーティング法により塗工した。 120°C にて5時間

乾燥、熱硬化して電荷輸送層の膜厚 $10\mu\text{m}$ の本発明の感光体を作成した。

【0176】鉛筆硬度は 5H であり、水の接触角は 107° であった。

【0177】実施例2と同様にして電子写真特性を測定したところ、 $E1/2$ が $0.20\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、残留電位が -45V であった。

【0178】本電子写真感光体を実施例2と同様のレーザービームプリンタを用いて初期帯電 -500V に設定して画像評価を行ったところ、1万枚の耐久試験後の感光体の摩耗量は $0.28\mu\text{m}$ と極めて少なく、水の接触角は 98° と良好で黒ボチ等の電荷注入及び干渉縞による画像の劣化もなく、 600dpi 相当の入力信号においてのハイライト部の1画素再現性も十分であった。

【0179】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、光散乱やブリードがなく、均一で、低表面エネルギーと機械的、電気的耐久性を両立した電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成の例を示す図である。

【図2】本発明の電子写真感光体の層構成の例を示す図である。

【図3】光の強度分布、スポット径及び光のスポット面積と感光層の厚さの積の関係を示す図である。

【図4】本発明の画像形成装置の第1の例の概略構成を示す図である。

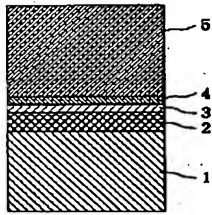
【図5】本発明の画像形成装置の第2の例の概略構成を示す図である。

【図6】実施例5の4-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕トリフェニルアミンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

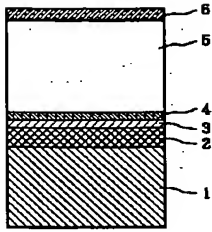
【図7】実施例8の4-〔N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ〕-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕ベンゼンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

【図8】実施例8の4-〔N, N-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ〕-〔2-(トリエトキシシリル)エチル〕ベンゼンの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルである。

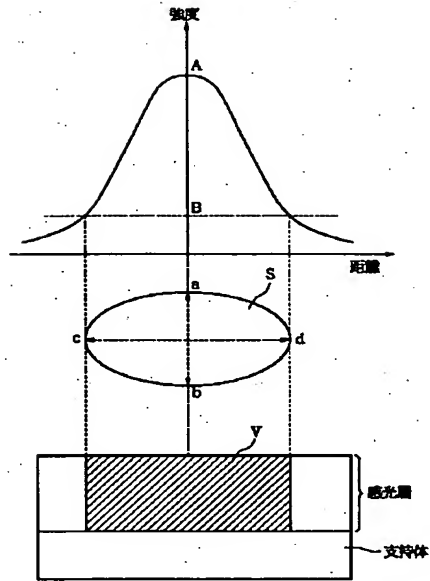
【図1】



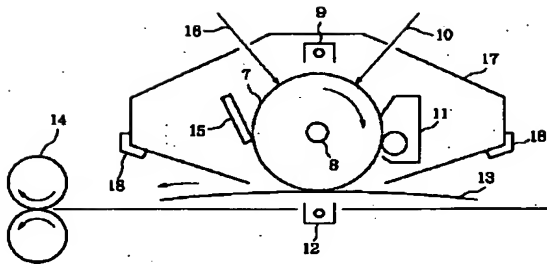
【図2】



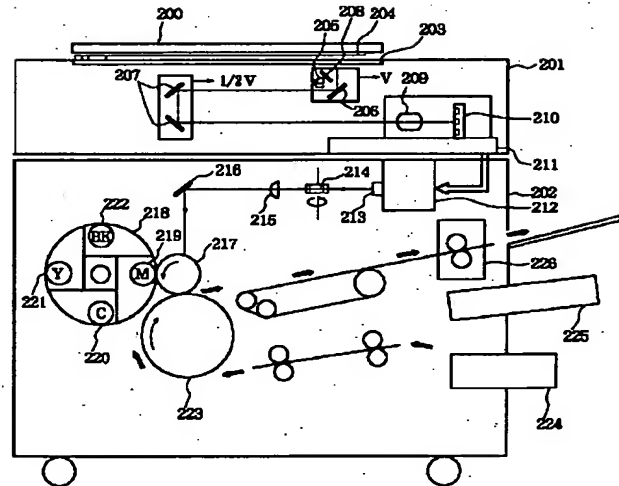
【図3】



【図4】



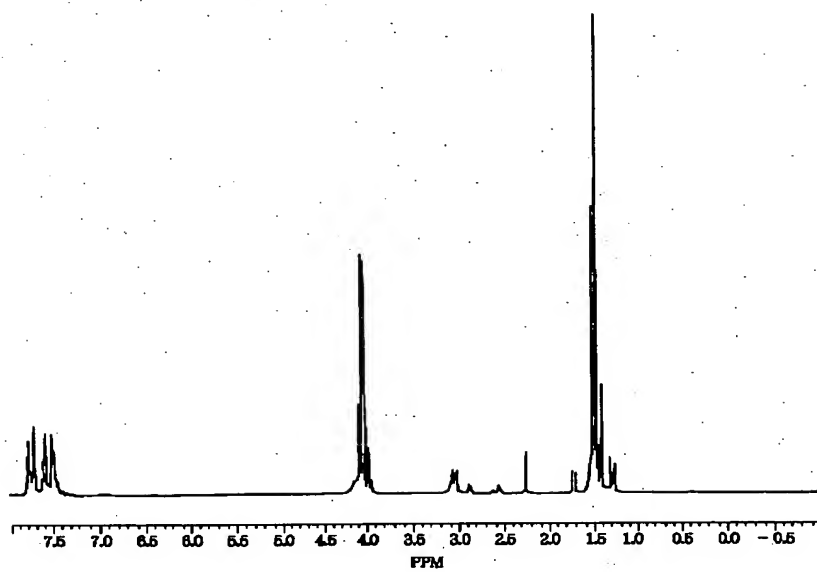
【図5】



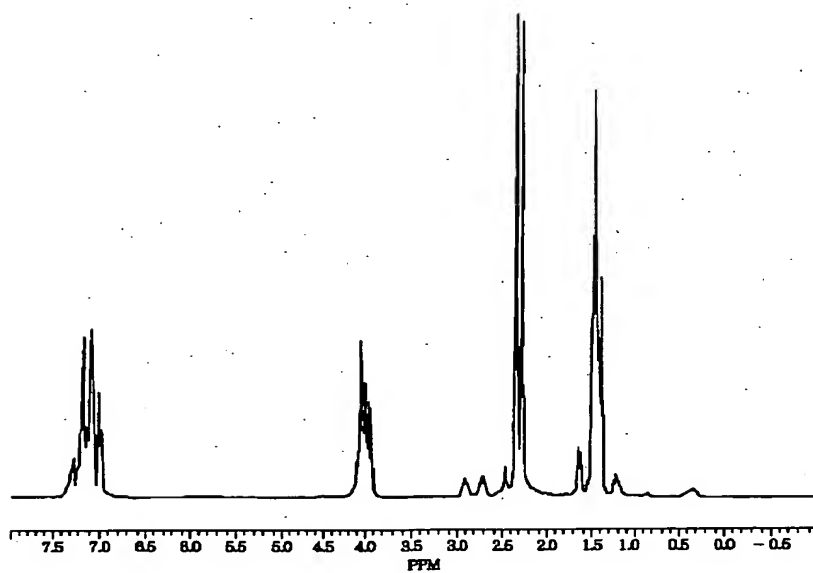
(20)

特開平9-190004

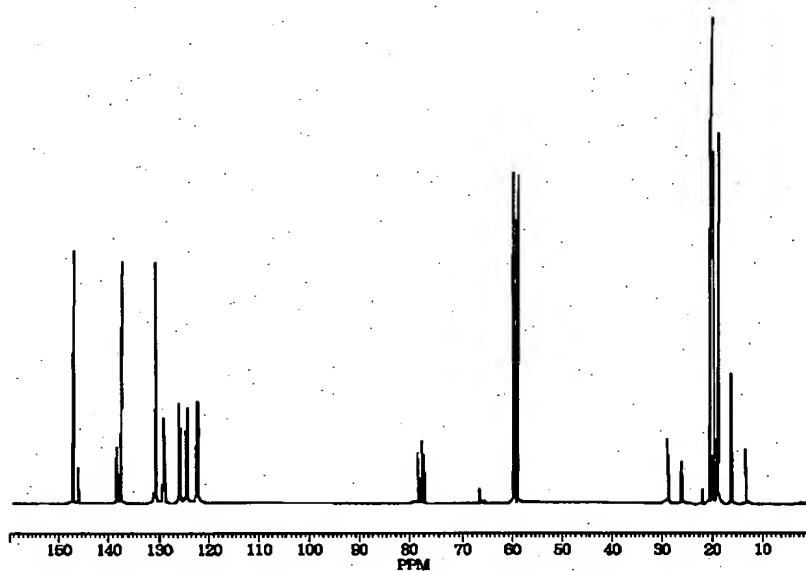
【図6】



【図7】



【図8】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.